

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 7 日 (07.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/085351 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07C 1/24, (74) 代理人: 榎本 雅之, 外(ENOMOTO, Masayuki et al.);
15/44, C07D 301/19, 303/04 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号
住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003971 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 23 日 (23.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-085100 2003 年 3 月 26 日 (26.03.2003) JP (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学
工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY,
LIMITED) [JP/JP]; 〒5418550 大阪府大阪市中央区北
浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 辻 純平 (TSUJI,
Junpei) [JP/JP]; 〒2990125 千葉県市原市有秋台西 1 -
9 - 0 1 2 - 5 Chiba (JP). 石野 勝 (ISHINO, Masaru)
[JP/JP]; 〒2990245 千葉県袖ヶ浦市蔵波台 2 - 1 8 -
9 Chiba (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

O 2004/085351 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING α -METHYLSTYRENE(54) 発明の名称: α -メチルスチレンの製造方法(57) Abstract: A method for producing α -methylstyrene wherein α -methylstyrene is formed from cumyl alcohol through de-
hydration in the presence of an active alumina, characterized in that a raw reaction material containing cumyl alcohol contains an
organic acid in a concentration of 10 to 1000 wt ppm.(57) 要約: 活性アルミナが存在下、脱水反応によりクミルアルコールから α -メチルスチレンを製造する方法であつ
て、クミルアルコールを含有する反応原料中の有機酸濃度が10~1000wtppmであることを特徴とする α -

明 細 書

α -メチルスチレンの製造方法

5 技術分野

本発明は α -メチルスチレンの製造方法に関するものである。

背景技術

10 活性アルミナの存在下、クミルアルコールを脱水して α -メチルスチレンを製造する方法は公知である（たとえば、特公昭52-39017号公報）。しかしながら、従来の技術において高い転化率を得るには、相当の高温を要するため、低コストで効率的に高いクミルアルコール転化率を得るという観点において、必ずしも満足できるものではなかった。

15 発明の開示

本発明は低コストで効率的に高いクミルアルコール転化率を得ることができる α -メチルスチレンの製造方法を提供することにある。

すなわち、本発明は活性アルミナの存在下、脱水反応によりクミルアルコールから α -メチルスチレンを製造する方法であって、クミルアルコールを含有する反応原料中の有機酸濃度が10～1000wtppmであることを特徴とする α -メチルスチレンの製造方法に係るものである。

20

発明を実施するための形態

脱水反応は通常、クミルアルコールを触媒に接触させることで行われる。反応は気相中あるいは溶媒を用いて液相中で実施できる。生産性や省エネルギーの観点から反応は液相で実施するのが好ましい。溶媒は反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものであるべきである。溶媒は使用されるクミルアルコール溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクミルアルコールが、生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添

25

加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒はアルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）や芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、エチルベンゼン、トルエン）などがあげられる。脱水反応温度は一般に50～450℃であるが、150～300℃の温度が好ましい。一般に圧力は10～10000kPaであることが有利である。平衡反応を考えた場合は圧力はできるだけ低圧の方が有利である。脱水反応はスラリー又は固定床の形の触媒を使用して有利に実施できる。

本発明の特徴は活性アルミナの存在下、クミルアルコールを含有する原料中に有機酸を10～1000wtppm存在させて反応を行う点にある。原料中の有機酸濃度はさらに好ましくは50～1000wtppmである。なお、ここで濃度は原料中に溶媒（液相反応）、希釈ガス（気相反応）等の媒体が含まれる場合、該媒体を含めた原料中の濃度を意味する。上記範囲の有機酸を存在させることにより活性アルミナの活性が向上し、高いクミルアルコール転化率が得られる。有機酸としては有機カルボン酸が好ましく、ギ酸、酢酸、プロピオン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。1000wtppmを超える過大な有機酸の存在は装置腐食等の問題のために好ましくない。

本発明の方法は、例えば、下記の工程を含むプロピレンオキシドの製造における脱水工程に好ましく適用することができるがこれに限定されるものではない。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキシドを得る工程、

エポキシ化工程：クメンハイドロパーオキシドを含むクメン溶液と過剰量のプロピレンとを、液相中、エポキシ化触媒の存在下に反応させることにより、プロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る工程

脱水工程：脱水触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを脱水することにより α -メチルスチレンを得る工程、及び

水添工程：水添触媒の存在下、 α -メチルスチレンと水素を反応させクメンを得、該クメンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

酸化工程におけるクメンの酸化は、通常空気や酸素濃縮空気などの含酸素ガスによる自動酸化で行われる。この酸化反応は添加剤を用いずに実施してもよいし、アルカリのような添加剤を用いてもよい。通常の実験温度は50～200℃であり、反応圧力は大気圧から5 MPaの間である。添加剤を用いた酸化法の場合、アルカリ性試薬としては、NaOH、KOHのようなアルカリ金属化合物や、アルカリ土類金属化合物又は Na_2CO_3 、 NaHCO_3 のようなアルカリ金属炭酸塩又はアンモニア及び $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、アルカリ金属炭酸アンモニウム塩等が用いられる。

エポキシ化工程で使用される触媒としては目的物を高収率及び高選択率下にて得る観点からチタン含有珪素酸化物からなる固体触媒が好ましい。該触媒は珪素酸化物と化学的に結合したTiを含有する、いわゆるTi-シリカ触媒が好ましい。たとえば、Ti化合物をシリカ担体に担持したもの、共沈法やゾルゲル法で珪素酸化物と複合したもの、あるいはTiを含むゼオライト化合物などをあげることができる。

エポキシ化工程の原料物質として使用されるクメンハイドロパーオキシドは希薄又は濃厚な精製物又は非精製物であってよい。

エポキシ化反応はプロピレンとクメンハイドロパーオキシドを触媒に接触させることで行われる。反応は溶媒を用いて液相中で実施される。溶媒は反応時の温度及び圧力のもとで液体であり、かつ反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものであるべきである。溶媒は使用されるハイドロパーオキシド溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクメンハイドロパーオキシドがその原料であるクメンとからなる混合物である場合には特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒としては芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン）及びアルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）などがあげられる。

エポキシ化反応温度は一般に0～200℃であるが、25～200℃の温度が好ましい。圧力は反応混合物を液体の状態に保つのに十分な圧力でよい。一般に圧力は100～10000 kPaであることが有利である。

触媒は、スラリー状又は固定床の形で有利に実施できる。大規模な工業的操作の場合には、固定床を用いるのが好ましい。また、回分法、半連続法、又は連続法によって実施できる。

エポキシ化工程へ供給されるプロピレン／クメンハイドロパーオキシサイドの
5 モル比は2／1～50／1であることが好ましい。該比が2／1未満であると反応速度が低下して効率が悪く、一方、該比が50／1を超えとりサイクルされるプロピレンの量が過大となり、回収工程において多大なエネルギーを必要とする。

脱水工程は前記のとおりである。脱水工程では次の水添工程にて使用される
10 水素を不活性気体として使用することが可能である。

水添工程で使用される水添触媒としては周期律表10族又は11族の金属を含む固体触媒をあげることができ、具体的にはニッケル、パラジウム、白金、銅をあげることができ、これらの中で芳香環の核水添反応の抑制、高収率の観点からパラジウムまたは銅が好ましい。銅系触媒としては銅、ラネー銅、銅・
15 クロム、銅・亜鉛、銅・クロム・亜鉛、銅・シリカ、銅・アルミナ等があげられる。パラジウム触媒としては、パラジウム・アルミナ、パラジウム・シリカ、パラジウム・カーボン等があげられる。

水添反応は、通常 α -メチルスチレンと水素を該触媒に接触させることで行われる。反応は溶媒を用いて液相又は気相中で実施できる。溶媒は反応体及び
20 生成物に対して実質的に不活性なものであるべきである。溶媒は使用される α -メチルスチレン溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえば α -メチルスチレンが、生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒は、アルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）や芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、エチルベンゼン、トルエン）などが
25 あげられる。水添反応温度は一般に0～500℃であるが、30～400℃の温度が好ましい。一般に圧力は100～10000 kPaであることが有利である。 α -メチルスチレンの水添により得られるクメンは前記酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルされる。

実施例

次に、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例 1

- 5 活性アルミナを充填した固定床流通反応器に、25重量%のクミルアルコールを含むクメン溶液（ギ酸200ppm含有）を1.6g/分、水素を105Ncc/分の速度で流通させた。このときのLHSV（Liquid Hourly Space Velocity）は9/時間、圧力は1.0MPaG、温度200℃であった。得られた反応液におけるクミルアルコールの脱水転化率は97%であった。

10 実施例 2

25重量%のクミルアルコールを含むクメン溶液（ギ酸130ppm含有）を用いた以外は実施例1と同様の方法で実施した。得られた反応液におけるクミルアルコールの脱水転化率は93%であった。

実施例 3

- 15 25重量%のクミルアルコールを含むクメン溶液（ギ酸60ppm含有）を用いた以外は実施例1と同様の方法で実施した。得られた反応液におけるクミルアルコールの脱水転化率は85%であった。

実施例 4

- 20 25重量%のクミルアルコールを含むクメン溶液（ギ酸30ppm含有）を用いた以外は実施例1と同様の方法で実施した。得られた反応液におけるクミルアルコールの脱水転化率は74%であった。

比較例 1

- 25 25重量%のクミルアルコールを含むクメン溶液（ギ酸5ppm含有）を用いた以外は実施例1と同様の方法で実施した。得られた反応液におけるクミルアルコールの脱水転化率は46%であった。

産業上の利用可能性

以上説明したとおり、本発明によれば、低コストで効率的に高いクミルアルコール転化率を得ることができる α -メチルスチレンの製造方法を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 活性アルミナの存在下、脱水反応によりクミルアルコールから α -メチルスチレンを製造する方法であって、クミルアルコールを含有する反応原料中の
5 有機酸濃度が10～1000wtppmであることを特徴とする α -メチルスチレンの製造方法。

2. 原料中の有機酸がギ酸、酢酸、プロピオン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求の範囲第1項記載の方法。

3. 製造方法が下記の工程を含むプロピレンオキシドの製造方法の一部である請求の範囲第1項記載の方法。
10

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキシドを得る工程

エポキシ化工程：クメンハイドロパーオキシドを含むクメン溶液と過剰量のプロピレンとを、液相中、エポキシ化触媒の存在下に反応させることにより、
15 プロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る工程

脱水工程：脱水触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを脱水することにより α -メチルスチレンを得る工程、及び

水添工程：水添触媒の存在下、 α -メチルスチレンと水素を反応させクメンを得、該クメンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C1/24, 15/44, C07D301/19, 303/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C1/24, 15/44, C07D301/19, 303/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 51-149214 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 December, 1976 (22.12.76), (Family: none)	1-3
A	JP 9-20699 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 21 January, 1997 (21.01.97), & EP 752405 A2 & US 5998677 A & DE 69611484 A1 & CN 1151391 A & RU 2121477 A	1-3
A	JP 47-6969 A (Shell International Research Maatschappy B.V.), 17 April, 1972 (17.04.72), (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 May, 2004 (24.05.04)

Date of mailing of the international search report
15 June, 2004 (15.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C1/24, 15/44, C07D301/19, 303/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C1/24, 15/44, C07D301/19, 303/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 51-149214 A (住友化学工業株式会社) 1976. 12. 22 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 9-20699 A (三井石油化学工業株式会社) 1997. 01. 21 & EP 752405 A2 & US 5998677 A & DE 69611484 A1 & CN 1151391 A & RU 2121477 A	1-3
A	JP 47-6969 A (シェル・インターナショナル・リサーチ・マツツビ・イ・エヌ・ウイ) 1972. 04. 17 (ファミリーなし)	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 05. 2004

国際調査報告の発送日

15. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤森 知郎

4H

9357

電話番号 03-3581-1101 内線 3443